

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 11/10

C09D 4/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97180623.3

[43]公开日 2000年1月5日

[11]公开号 CN 1240466A

[22]申请日 1997.11.4 [21]申请号 97180623.3

[30]优先权

[32]1996.12.17 [33]US [31]08/767,743

[86]国际申请 PCT/US97/20085 1997.11.4

[87]国际公布 WO98/27171 英 1998.6.25

[85]进入国家阶段日期 1999.6.14

[71]申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 P·D·克里斯琴

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可固化的油墨组合物

[57]摘要

含有脂族(甲基)丙烯酸酯官能大分子单体、活性丙烯酸酯单体、及光引发剂的可辐射固化的油墨组合物及涂料组合物。所述油墨组合物还包含有效量的着色剂或颜料。所述油墨在光化辐射之下固化后,具有优异的耐久性、耐候性、及对于如聚甲基丙烯酸甲酯等的丙烯酸酯基材的优异粘附性。

ISSN 1000-8-4274

权 利 要 求 书

1. 一种可辐射固化的油墨, 所述油墨包括下述成分:

(a)脂族(甲基)丙烯酸酯官能大分子单体;

(b)活性丙烯酸酯单体;

(c)有效量的着色剂;

(d)有效量的光引发剂.

2. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括甲基丙烯酸甲酯大分子单体.

3. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括甲基丙烯酰端基.

4. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括大分子单体 AA-6、大分子单体 AA-10、或它们的混合物.

5. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 所述活性丙烯酸酯单体包括单-及二-丙烯酸酯的混合物.

6. 如权利要求 5 所述的油墨, 其特征在于, 所述二丙烯酸酯单体: 单丙烯酸酯单体的比例为 2: 1 至 0.85: 1.

7. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 所述活性丙烯酸酯单体包括:

丙烯酸四氢糖酯、丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸酯己二醇酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、二丙烯酸丙氧基新戊二醇酯, 及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或它们的混合物.

8. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 所述光引发剂包括一与 α -羟基乙酰苯混合的双乙酰氧化磷.

9. 一种可辐射固化的油墨, 所述油墨包括下述成分:

(a)10 ~ 40 % (重量)的脂族丙烯酸酯官能大分子单体;

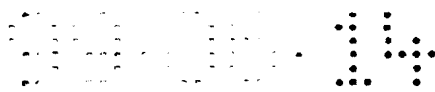
(b)40 ~ 60 % (重量)的活性丙烯酸酯单体;

(c)1 ~ 15 % (重量)的着色剂;

(d)2 ~ 6 % (重量)的光引发剂.

10. 如权利要求 9 所述的油墨, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括甲基丙烯酸甲酯大分子单体.

11. 如权利要求 9 所述的油墨, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括大分子单体 AA-6、大分子单体 AA-10、或它们的混合物.



12. 如权利要求 9 所述的油墨, 其特征在于, 所述活性丙烯酸酯单体包括单-及二-丙烯酸酯的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的油墨, 其特征在于, 所述二丙烯酸酯单体: 单丙烯酸酯单体的比例为 2: 1 至 0.85: 1。

5 14. 如权利要求 9 所述的油墨, 其特征在于, 所述活性丙烯酸酯单体包括:

丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯, 二丙烯酸己二醇酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、二丙烯酸丙氧基化新戊二醇酯, 及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或它们的混合物。

10 15. 如权利要求 9 所述的油墨, 其特征在于, 所述光引发剂包括氧化磷、 α 裂解型或夺氢型光引发剂。

16. 一种可辐射固化的涂料, 所述涂料包括下述成分:

(a)脂族丙烯酸酯官能大分子单体;

(b)活性丙烯酸酯单体; 及

(c)有效量的光引发剂。

15 17. 如权利要求 16 所述的涂料, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括甲基丙烯酸甲酯大分子单体。

18. 如权利要求 16 所述的涂料, 其特征在于, 所述脂族丙烯酸酯官能大分子单体包括大分子单体 AA-6、大分子单体 AA-10、或它们的混合物。

20 19. 如权利要求 16 所述的涂料, 其特征在于, 所述活性丙烯酸酯单体包括单-及二-丙烯酸酯的混合物。

20. 如权利要求 16 所述的涂料, 其特征在于, 所述二丙烯酸酯单体: 单丙烯酸酯单体的比例为 2: 1 至 0.85: 1。

21. 如权利要求 16 所述的涂料, 其特征在于, 所述活性丙烯酸酯单体包括:

25 丙烯酸四氢糖酯、丙烯酸异冰片酯, 二丙烯酸酯己二醇酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、二丙烯酸丙氧基新戊二醇酯, 及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或它们的混合物。

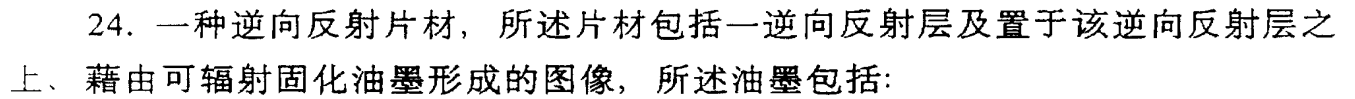
22. 如权利要求 16 所述的涂料, 其特征在于, 所述光引发剂包括一与 α -羟基酮混合的氧化磷。

23. 一种如权利要求 16 所述的涂料, 所述涂料包括下述成分:

30 (a)10 ~ 40 % (重量)的脂族丙烯酸酯官能大分子单体;

(b)30 ~ 70 % (重量)的活性丙烯酸酯单体;

(c)1 ~ 6 % (重量)的光引发剂。



- (a)脂族(甲基)丙烯酸酯官能大分子单体;
(b)活性丙烯酸酯单体;
(c)有效量的着色剂;
(d)有效量的光引发剂.

25. 如权利要求 24 所述的逆向反射片材, 所述片材进一步包括一可辐射固化的面涂层, 所述面涂层包括:

- (a)脂族丙烯酸酯官能大分子单体;
(b)活性丙烯酸酯单体; 及
(c)有效量的光引发剂.

26. 一种标志制品，其特征在于，所述制品包括粘附于一基材上的、如权利要求 24 所述的逆向反射片。

可固化的油墨组合物

5 发明领域

本发明涉及一种油墨组合物，所述油墨组合物可在如紫外线辐射等的光化辐射下固化，且含有一脂族丙烯酸酯的官能大分子单体。本发明也涉及一种含有这些大分子单体的保护性涂料组合物。

10 发明背景

本领域已知，通常藉由应用例如紫外线辐射等的光化辐射，固化油墨组合物。紫外线辐射可用于多种油墨的固化。这些油墨包括，例如，硫醇烯(thiolene)油墨、由芳基重氮鎓盐和环氧树脂制得的油墨、及含有包括丙烯酸化的环氧化物及氨基甲酸酯的丙烯酸酯的油墨。其中，较好的是含有丙烯酸酯的油墨，因为这些树脂可以合理的价钱购得，且除了其可用作油墨的特性之外，还具有良好的储

存性能。
丙烯酸酯类 UV 可固化油墨通常由分散于活性底基的颜料制得。所述活性底基可以包括光引发剂、活性单体或低聚物、防腐剂、流动剂，等等。所述油墨的性能，例如，粘度、光泽及交联密度等，可由改变用于配方中的活性稀释剂的种类及/或比例而加以控制。

Radlove 等在第 3,856,744 号美国专利中揭示了一种可光聚合的油墨组合物。所述油墨组合物包括乙烯基不饱和的 β -羟基酯、聚衣康酸酯、及，任选的可用作活性稀释剂的聚丙烯酸酯。所述 Radlove 组合物必须包含 2 ~ 10 % (重量)的聚衣康酸酯。

25 在第 4,826,890 号美国专利中，Gapta 提出了一种可辐射固化的涂料组合物。所述涂料组合物包括一粘康酸二烷基酯和对乙酰氧基苯乙烯的共聚物、聚乙烯基不饱和可辐射聚合的化合物、及任选的如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等的单乙烯基不饱和单体。其它可辐射固化涂料举例见 Wojnarowicz 的第 457,499 号欧洲专利、Kistner 的第 4,668,601 号美国专利、Liu 等的第 5,106,885 号美国专利、
30 Kesse 等的第 4,265,723 号美国专利。

大分子单体，也称高分子单体，为由重复的单体单元所构成的大分子，其末端连接可聚合端基。这些大分子单体长期以来，被用于接枝共聚物的制备，以提

供均匀的侧链或分支。Milkovich 的第 3,786,116 号及第 3,842,059 号美国专利就是将大分子单体用于接枝共聚物合成的例子。如从 Mori 的第 5,147,952 号美国专利可见，含有丙烯酸酯大分子单体是已知的。

以往，已有人试图将大分子单体掺入 UV 可固化的油墨中。在第 187,045 号欧洲专利中，Kerr 提出在制备可辐射固化的印刷油墨中使用大分子单体。由 Kerr 使用的大分子单体具有乙烯基芳香族单体的重复单元。由于 Kerr 在大分子单体中使用大量的乙烯基芳香族单体，因此获得了如储存稳定性、粘性、耐久性等性能。然而，含有大比例的芳香族单体的组合物可能会产生某些不希望的性能。例如，这些组合物可能因紫外线的照射而遭破坏、降解，导致其在要求重要的户外曝光的应用中的耐久性能低下，使用寿命缩短。含芳香族大分子单体的油墨组合物可能无法牢固地粘附至如聚甲基丙烯酸甲酯等的非芳香族聚合物的基材上。这也使得所述油墨组合物不适用于含有这些材料的结构中。

为此，人们需要一种可辐射固化的油墨组合物，该油墨组合物经久耐用、一旦固化即可抗紫外线辐射，且，所述油墨组合物可牢固地粘附至丙烯酸酯基材上。

发明简述

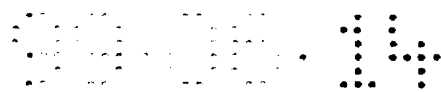
本发明提供一种由下述成分构成的可辐射固化的油墨：脂族丙烯酸酯官能大分子单体；活性丙烯酸酯单体；有效量的着色剂；有效量的光引发剂。所述油墨提供了一旦固化后即可产生的良好耐紫线性，对于如聚甲基丙烯酸甲酯等的丙烯酸酯薄膜基材的优异的粘附性，另外，上述油墨可以是透明的或是不透明的。

本发明进一步提供一种包含下述成分的可辐射固化的涂料：脂族丙烯酸酯官能大分子单体；活性丙烯酸酯单体；有效量的光引发剂。本发明的可辐射固化的涂料为各种基材提供经久耐用的保护层。

这里的“脂族”一词，包括所有非芳香族的无环或有环的官能度。所述脂族部分可以饱和或不饱和，且可被取代。

本发明中所使用的大分子单体包括一个或多个脂族重复单元，并具有一可聚合的端基。这些大分子单体通常具有约为 3,000 ~ 15,000 的数均分子量。

上述油墨的耐久性及抗紫外线性能使得它们特别有利于须在户外使用的场合，例如，所述油墨可用于持久性交通标志的逆向反射片的成象等。本发明的涂料可以单独使用，或可与提供另外防紫外线和对天候性的油墨结合使用。



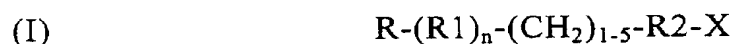
发明详述

本发明油墨组合物的大分子单体组分为具有数均分子量(Mn)约为 3000 ~ 15000、较好的是, 约为 6000 ~ 10000 的脂族大分子, 该大分子单体组分由一个或多个脂族重复单元组成, 且具有可聚合端基。包含所述大分子单体改善了油墨对于如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等的丙烯酸酯类薄膜的粘附性能, 并提供了优良的耐溶剂性能。

组成上述大分子单体的重复单元为脂族的, 即, 所述单元并不含有任何芳香族官能团。这些有环或无环脂族重复单元可以是饱和的, 也可以是不饱和的, 且如果需要可以被非芳香族取代基取代。合适的重复单元的举例包括脂族乙烯基不饱和的羧酸、酯、及其它不影响油墨固化的基团。其中, 乙烯基不饱和酸, 例如, 丙烯酸及甲基丙烯酸在油墨的大分子单体组分中, 为较佳重复单元。大分子单体中的重复单元可以相同或不同。

大分子单体的可聚合端基通常为脂族乙烯基不饱和基团, 所述基团可与一个或多个用于制备所述油墨的活性丙烯酸酯单体反应。该反应官能团使得所述大分子单体可藉由紫外线辐射引发的游离基聚合反应, 直接交联在一定的薄膜基材上。用于所述大分子单体的有用的端基的例子包括乙烯基不饱和羧酸, 例如, 丙烯酸及甲基丙烯酸。

较好的大分子单体包括通式(I)或(II)的化合物:

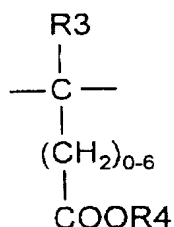


其中,

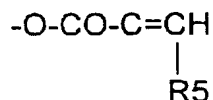
R 为 H, 直链或支链的 C₁₋₂₀ 烷基, 或直链或支链的 C₁₋₂₀ 烷氧基;

R2 为直链或支链的 C₁₋₂₀ 烷基, 且可间断连接一个或多个 -CONR₃-, -NR₃CO-, -COO-, 或 -OCO-;

R1 为



X 为



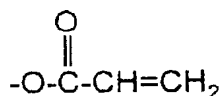
5 n 为足以提供所需分子量的数, 通常约为 10 ~ 210.

较佳的大分子单体为那些具有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯或甲基丙烯酸异丁酯/丙烯酸异辛酯重复单元的大分子单体。特别佳的大分子单体是那些具有甲基/甲基丙烯酸酯重复单元及甲基丙烯酸端基的大分子单体。合适的甲基丙烯酸甲酯大分子单体可购得，例如，可从日本东京的东亚合成株式会社购得的大分子单体树脂 AA-10 及 AA-6，可从德国 Wilmington 的 ICI Acrylics 公司购得的大分子单体树脂 ELVACITE EP-M1010。

上述大分子单体以使油墨具有所希望的粘性、抗天候性能及耐溶剂性能的有效量存在于本发明的油墨中。通常，所述大分子单体约为所述油墨的 10 ~ 60 % (重量)，较好的是约为 25 ~ 35 % (重量)。

一种或多种活性丙烯酸酯单体存在于所述的油墨组合物中。这些活性单体用途大分子单体及其它组分的稀释剂或溶剂；用作颜料粘结剂、减粘剂及交联剂。

通常，任何辐射可固化的、乙烯基不饱和的单-或多-羧酸的取代或未取代的酯，可以用作所述油墨组合物的活性丙烯酸酯组分。较好的是，所述丙烯酸酯单体具有乙烯基端基，更好的是，所述丙烯酸酯单体具有下式表示的端基。



特别好的是，所述活性丙烯酸酯单体包括二丙烯酸-己二醇酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、二丙烯酸丙氧基化新戊二醇酯，及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

所述活性丙烯酸单体，或所述混合的活性丙烯酸单体组成通常约为所述油墨组合物的 25 ~ 70 % (重量)，较好的是，约为 45 ~ 55 % (重量)。如果使用活性丙烯酸酯单体的混合物，为了提供具有所希望综合性能的最终组合物，各个单体的用量可以根据需要而有所不同。

如果需要的话，油墨中也可包括非活性溶剂，以提供例如改善了的流动性或

湿润性等性能。这些非活性溶剂可举例出如乙醇、异丙醇、甲乙酮等的有机溶剂。

用于所述油墨组合物中的颜料提供所需的颜色。在本发明油墨中宜使用耐久性颜料，耐久性颜料是指该颜料具有良好的户外耐久性，并且在阳光和自然环境的作用下能防止褪色。

5 可用于本发明油墨组合物中的颜料可以是有机或无机的颜料。合适的无机颜料包括碳黑和二氧化钛(TiO_2)，合适有机颜料有：酞菁、蒽醌、茈、吡唑、单偶氮-和双偶氮苯并咪唑酮、异吲哚啉酮(isoindolinone)、单偶氮萘酚、二芳基吡唑啉酮、若丹明、靛类、喹吖啶酮、重氮皮蒽酮、二硝基苯胺、吡唑啉酮、联茴香胺、皮蒽酮、四氯异吲哚啉酮、二噁嗪、单偶氮丙烯酰化物(acrylide)、蒽素嘧啶。

10 本领域中的熟练技术人员会认识到：视连接在主分子上的官能团的不同，有机颜料可能会有不同的色调，或甚至会有不同的颜色。

商业可购的、有用的有机颜料的举例包括：那些如下所述商品名所表示的已知颜料：PB1，PB15，PB15:1，PB15:2，PB15:3，PB15:4，PB15:6，PB16，PB24，及PB60(蓝色颜料)；PB5，PB23，及PB25(棕色颜料)；PY3，

15 PY14，PY16，PY17，PY24，PY65，PY73，PY74，PY83，PY95，PY97，PY108，PY109，PY110，PY113，PY128，PY129，PY138，PY139，PY150，PY154，PY156，及PY175(黄色颜料)；PG1，PG7，PG10，及PG36(绿色颜料)；PO5，PO15，PO16，PO31，PO34，PO36，PO43，PO48，PO51，PO60，及PO61(橙色颜料)；PR4，PR5，PR7，PR9，PR22，

20 PR23，PR48，PR48:2，PR49，PR112，PR122，PR123，PR149，PR166，PR168，PR170，PR177，PR179，PR190，PR202，PR206，PR207，及PR224(红色颜料)；PV19，PV23，PV37，PV32和PV42(紫色颜料)；和PBLACK(黑色)。

通常，人们是采用将颜料磨入所选择的活性单体或大分子单体树脂中的方法，将所述颜料掺入油墨组合物中。如果，油墨是与逆向反射性背衬结合使用的

25 场合时，所述颜料必须磨至一定大小的粒径，以提供允许逆向反射的足够的透明度和逆向反射色彩度。上述颜料的掺合可由，例如，研磨颜料而完成。尽管，上述颜料研磨的精细粒径是依所使用的颜料性质而不同，研磨至约为10 ~ 100nm的颜料粒径将能提供所希望的透明度。用有效量的颜料使油墨具有所希望的色彩

30 及色彩亮度。通常，油墨组合物中的颜料含量为1 ~ 15 % (重量)。根据所使用的颜料及所希望的色彩，可以对其用量作精确的改变。

在本发明的油墨中使用光引发剂，以使得所述组合物在如紫外线辐射的光化

辐射下时固化。可以使用本领域已知的任一种光引发剂，例如， α -裂解或夺氢型的光引发剂。优选的光引发剂包括购自纽约 Ardsey 的 Ciba-Geigy 公司的 IRGACURE 牌 184、651、369、1700、1800，及 1850 和 DAROCUR 牌的 1173 和 4265。

5 上述光引发剂的用量应足够引起上述组合物的固化，通常，其使用量为油墨组合物的 1 ~ 6 % (重量)。

根据需要，油墨组合物中也可加入其它可改善其它特性的添加剂。这些添加剂在使用时，可与大分子单体反应，但不应对油墨的固化产生负面的影响。所述添加剂包括：流动剂、流平剂、粘度调节剂、抗氧剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、
10 去湿剂、紫外光吸收剂(UVA)等。在使用这些添加剂时，所述添加剂的添加量可以分别约为油墨组合物的 0.5 ~ 5 % (重量)。

本发明的油墨可藉由研磨方法，将选择的颜料和一或多种丙烯酸酯单体或大分子单体树脂混合制得，产生研磨基料(millbase)或分散体。所述颜料通常可作为糊状分散体(paste dispersion)，或作为固体碎片(solid chip)，或粉状分散体(powder
15 dispersion)加入。如果所述大分子单体处于非液体形态，也可将其溶解于一适量的活性丙烯酸酯单体。然后，将所述的研磨基料及大分子单体的溶液与任何添加的活性丙烯酸酯单体、光引发剂，及其它成分混合。可以任意的有效顺序、在一釜搅拌中加入、混合这些组分。也可在一反应容器中，以一简单的步骤“-釜”(one pot)方法，混合上述组分。

20 通常，上述“one pot”的制备方法是优先使用的方法。在该方法中，首先，将上述颜料用三辊研磨至液态单体中，形成一种糊浆，或将上述颜料用二辊研磨至固体树脂中，形成一种碎片或粉状分散体。搅拌下，对混合容器加入另外的单体。除了光引发剂，所有剩下的成分都在适当的搅拌下加入容器中。在加入所有的成分后，增大混合速度，直至所有的固体溶解，得到一均相溶液。按需要调
25 节混合速度，以将混合物维持在恒定温度。然后，放慢混合速度，避免溶液受到光照，在适当的搅拌速度下加入光引发剂，直至完全混合。实际中，优先使用上述方法，即，将颜料以固体碎片或粉状分散体的形式加入的方法。

上述制备的二步法之后的加工步骤将根据所加入的颜料分散体的类型而有不同。如果上述颜料是以糊状分散体的形态加入，则将该颜料用三辊磨研磨至液
30 态单体中，以形成糊浆。在高速搅拌下，将上述固体大分子单体树脂加入足量的液态单体中，以溶解所述大分子单体，形成一粘性液体。将上述颜料及粘性液体与所有除了光引发剂之外的剩下的成分混合，搅拌，直至获得一均相溶液。然后，

放慢混合速度，避免溶液受到光照，在适当的搅拌速度下加入光引发剂，直至完全混合。

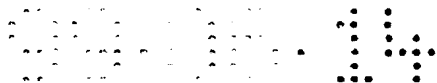
如果上述颜料是以固体碎片或粉状分散体的形态加入，则将该颜料用二辊磨研磨至足量的固体大分子单体树脂中，形成固体碎片或粉状分散体。在高速搅拌下，将该分散体混入足量的液态单体中，以溶解所述大分子单体，形成一均质、粘性的颜料溶液。将剩下的大分子单体在高速搅拌下加入、混合于一足量的液体单体中，以溶解所述的大分子单体，形成一粘性液体。然后，将上述颜料溶液、粘性大分子单体溶液与所有的除了光引发剂以外的剩下的成分混合，搅拌，直至获得一均相溶液，然后，放慢混合速度，避免溶液受到光照，在适当的搅拌速度下加入光引发剂，直至完全混合。

上述组合物的可辐射固化的油墨通常藉由丝网印刷法，将其印刷至所希望的物品或基材之上，然后，对该油墨层进行如紫外线照射的辐射，使其固化。上述油墨可用于形成任何希望的图象。例如，所述图象可以是选择的或是不连续的，如，教科书、字母数字、图解符号，或外观设计等等。或者，所述油墨可以形成一覆盖于整个基材表面上的一个连续层。一种较好的基材是一种如密封透镜或包封透镜的逆向反射片，所述密封透镜或包封透镜的逆向反射片材又包括微球型或立方角型逆向反射片。所述包封透镜的逆向反射片材被详细揭示在第 3,190,178 号、第 4,025,159 号、第 4,896,943 号、第 5,064,272 号、及第 5,066,098 号美国专利中。所有这些专利参考结合于本发明中。所述立方角型逆向反射片被详细揭示在第 3,648,348 号、第 4,801,193 号、第 4,895,428 号及第 4,938,563 号美国专利中。所有这些专利参考结合于本发明中。

除了可辐射固化的油墨之外，本发明也提供了一种可辐射固化、经久耐用的涂料组合物。该组合物包括一脂族大分子单体、一种或多种活性丙烯酸酯单体、光引发剂，及如上所述的可用于油墨中的添加剂，但不包括颜料。所述涂料组合物以类似于制造上述油墨的方法制造，除颜料混合步骤之外。

可以单独使用所述可辐射固化的涂料组合物，以对所选用的基材提供光泽、耐溶剂性、清洁性、耐久性及耐天候性，或者，所述可辐射固化的涂料组合物也可用作本发明的油墨的面涂层。本发明的可辐射固化的油墨组合物和本发明的可辐射固化的涂料组合物的结合使用，使得可以在将色彩掺入制品中的同时，提供优异的清洁性、耐久性及耐天候性。

在以下的实施例中，更详细地说明本发明的油墨及涂料。所述的实施例仅是用于对本发明的理解，而不是对本发明的限制。涂料或油墨配方的实施例可以藉



由如上所述的任一方法制得。实施例 8 系使用一固体碎片的颜料分散液制备。

实施例

在所有的实施例中，使用了如下所述的缩写：

- 5 HDDA -二丙烯酸己二醇酯；
THFFA-丙烯酸四氢糠酯；
IBOA-丙烯酸异冰片酯；
EEEA-丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯；
NPGPDA-二丙烯酸新戊二醇酯；
10 (PO)NPGPDA-二丙烯酸丙氧基化新戊二醇酯；
TMPTA-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；
PEA-丙烯酸苯氧基乙酯；
IRGACURE 1700-双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷和 2-羟基
-2-甲基-1-苯基-1-丙酮光引发剂混合物；
15 DC163-聚二甲基硅氧烷；
Modaflow-丙烯酸类共聚物流动添加剂。

实施例 1

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
东亚合成 AA-10 丙烯酸类大分子单体	23.0
HDDA	30.0
THFFA	20.0
酞菁蓝颜料	6.2
NPGPDA	16.7
Modaflow	0.9
IRGACURE 1700	3.2



实施例 2

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
在 EEEA/(PO)NPGDA 丙烯酸乙	
氧基乙氧基乙酯中的 20 % PB7 黑颜料	20
东亚合成 AA-6 大分子单体在 HDDA	
中的 50/50 混合物	58
THFFA	14
HDDA	1
IRGACURE1700	5
DC163	2

实施例 3

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
在(PO)NPGDA 中的	
20 % PB7 黑颜料	20
AA-6 大分子单体在 HDDA 中的	
50/50 混合物	58
THFFA	14
HDDA	1
IRGACURE1700	5
DC163	2

5

实施例 4

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
在 EEEA/(PO)NPGDA 中的	
20 % PB7 黑颜料	19
AA-6/HDDA(50/50)	16
AA-6/THFFA(50/50)	42
HDDA	16
IRGACURE1700	5
DC163	2

实施例 5

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
在(PO)NPGDA 中的	
20 % PB7 黑颜料	20.5
AA-6/HDDA(50/50)	27
AA-6/THFFA(50/50)	30
HDDA	9
THFFA	7
IRGACURE1700	5
Modaflow	1.5

实施例 6

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
HDDA	38.1
THFFA	21.4
东亚合成 AA-6	28.8
AcryloidB-67 丙烯酸类树脂-非活性甲 基丙烯酸异丁酯聚合物 (购自 Rohm&Hass)	3.2
光引发剂	3.0
有机硅流动剂	1.5
受阻胺光稳定剂	2.0
酚类抗氧剂	2.0

5

实施例 7

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
HDDA	35.0
THFFA	12.5
IBOA	12.0
东亚合成 AA-6	30.0
AcryloidB-67 丙烯酸类树脂-非活性甲 基丙烯酸异丁酯聚合物 (购自 Rohm&Hass)	6.0
光引发剂	3.0
有机硅流动剂	1.5



实施例 8

<u>成 分</u>	<u>% (重量)</u>
HDDA	30.0
THFFA	30.0
50 % 的颜料红 179/AA-6 碎片分散体	14.0
东亚合成 AA-6 大分子单体	19.5
光引发剂	5.0
有机硅流动剂	1.5